

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-278249

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

C08G 18/32

(21)Application number : 06-073143

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1994

(72)Inventor : MATSUO RYUICHI  
NIKI AKIHIRO**(54) THERMOPLASTIC POLYURETHANE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a thermoplastic polyurethane excellent in heat resistance, durability, chemical resistance, etc.

**CONSTITUTION:** A thermoplastic polyurethane is produced from a dihydroxy compd. of the formula (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently a residue formed by removing hydroxyl groups from a dihydroxy compd. having a mol.wt. of 48-500) and a diisocyanate and has a melt viscosity (according to JIS K 7210) of 5×10<sup>3</sup> P or higher at 185°C and 1×10<sup>6</sup> P or lower at 225°C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278249

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 18/32

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

N D S

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平6-73143

(22)出願日

平成6年(1994)4月12日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山2-2

(72)発明者 仁木 章博

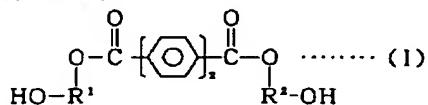
京都市西京区樅原芋崎33-1-506

(54)【発明の名称】 热可塑性ポリウレタン

(57)【要約】

【目的】耐熱性、耐久性、耐薬品性等に優れた熱可塑性ポリウレタンを提供する。

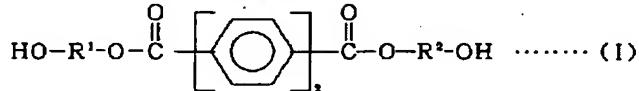
【構成】一般式(I)で表されるジヒドロキシ化合物と、ジイソシアネートを構成成分とし、JIS K7210に準拠して測定される溶融粘度が $5 \times 10^3$  poise (185°C)以上、 $1 \times 10^6$  poise (225°C)以下である。



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立的に分子量48～500ジヒドロキシ化合物からヒドロキシ基を除いた残基を示す〕

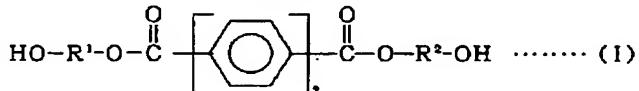
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式(I)で表されるジヒドロキシ化合物と、(C) ジイソシアネートを主な構成成分とし、直径1mm、長さ10mmのダイを用い、ピストン荷重100kgf/cm<sup>2</sup>でJIS K7210に準拠\*



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立的に分子量48～500ジヒドロキシ化合物からヒドロキシ基を除いた残基を示す〕

【請求項2】 (A) 一般式(I)で表されるジヒドロキシ化合物と、(B) 両末端にヒドロキシ基を有し、数平均分子量が300～10,000、ガラス転移温度が20°C以下のポリマーと、(C) ジイソシアネートとを主※



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立的に分子量48～500ジヒドロキシ化合物からヒドロキシ基を除いた残基を示す〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性及び機械的物性に優れた熱可塑性ポリウレタン及び、ゴム弾性を有し、且つ耐熱性及び機械的物性に優れた熱可塑性エラストマーとして有用な熱可塑性ポリウレタンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリウレタンは、その優れた機械的物性と熱可塑性を有することから各種工業用品に広く用いられている。特に、熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマーとして、文献〔プラスチックエージ(5)、96(1985)等〕に記載されているように常温でゴム弾性を示し、機械的特性が優れ、しかも熱可塑性樹脂としての成形が可能なため、各種工業用品に広く用いられている。しかし、近来、熱可塑性ポリウレタンに対して高性能化が要望され、特に耐熱性、耐久性、機械的強度等において高度の品質が要求されるようになってきた。

【0003】元来、熱可塑性ポリウレタンは耐摩耗性や機械的特性に優れた樹脂であるが、物性はポリマー鎖中に含まれるハードセグメント部分の水素結合等の物理的拘束によっているため、耐熱性はハードセグメントの軟化溶融点に制約を受けて低くなる。耐熱性を高めようすればハードセグメントの含有割合を多くすればよいが、その場合には必然的に室温及び低温での固さが増し成形体の柔軟性が低下するという問題点があった。

【0004】特に、4,4'-ビフェニル骨格を有する化合物は、剛直な分子骨格を有するため、このような骨格

\*して測定された溶融粘度が、185°Cで5×10<sup>3</sup> poise以上であり、かつ225°Cで1×10<sup>6</sup> poise以下である熱可塑性ポリウレタン。

## 【化1】

10※な構成成分とし、直径1mm、長さ10mmのダイを用い、ピストン荷重100kgf/cm<sup>2</sup>でJIS K7210に準拠して測定された溶融粘度が、185°Cで5×10<sup>3</sup> poise以上であり、かつ225°Cで1×10<sup>6</sup> poise以下である熱可塑性ポリウレタン。

## 【化2】

20を含む熱可塑性ポリウレタンが検討されてきた。上記4,4'-ビフェニル骨格を有するジヒドロキシ化合物としては、例えば、4,4'-ビス(ω-ヒドロキシアルキレンオキシ)ビフェニルが、剛直なポリウレタンの構成成分として用いられており(特開平4-332716号公報)、また、ポリウレタンエラストマーの構成成分として用いられている(特開平4-211033号公報)。

【0005】しかしながら、上記ポリウレタンエラストマーは、機械的物性が良好であるが温度の上昇による弾性率の低下が依然大きく、耐熱性はまだ不十分であった。そのうえ、上記4,4'-ビス(ω-ヒドロキシアルキレンオキシ)ビフェニルは、分子内に酸化により劣化しやすいエーテル結合を有するため、これを構成成分とする高分子は耐熱劣化性が低下するという問題点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、耐熱性、耐久性に優れ、機械的物性が良好な熱可塑性ポリウレタンならびに、柔軟性、耐熱性、耐久性に優れ、機械的物性が良好な熱可塑性ポリウレタンを提供することにある。

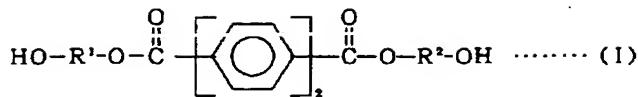
## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

【0008】本発明のジヒドロキシ化合物(A)は、一般式(I)で表される。

## 【0009】

## 【化3】



【0010】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立的にジヒドロキシ化合物(D)からヒドロキシ基を除いた残基を示す。上記ジヒドロキシ化合物(D)の分子量は大きくなると、得られるポリウレタンの耐熱性が低下するので、分子量48～500に限定される。

【0011】上記ジヒドロキシ化合物(D)としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 4-ブタノンジオール、1, 3-ブタノンジオール、1, 5-ベントンジオール、ネオベンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカノンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、シクロヘンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ハイドロキノン、1, 4-ジヒドロキシメチルベンゼン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、レゾルシン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0012】上記ジヒドロキシ化合物(A)としては、例えば、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(3-ヒドロキシプロビル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシブチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(5-ヒドロキシベンチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(6-ヒドロキシヘキシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(7-ヒドロキシヘプチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(8-ヒドロキシオクチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(9-ヒドロキシノニル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(10-ヒドロキシデシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(12-ヒドロキシドデシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(14-ヒドロキシテトラドデシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(16-ヒドロキシヘキサドデシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシシクロヘンチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシシクロヘンチル)エステル、

クロヘキシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(3-ヒドロキシクロヘキシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチル]エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシフェニル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[4-(ヒドロキシメチル)フェニルメチル]エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[2-(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)エチル]エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(3-ヒドロキシフェニル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(5-ヒドロキシナフチル)エステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ[4-(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロビル)フェニル]エステルスなどが挙げられる。

【0013】上記ジヒドロキシ化合物(A)は、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルエステル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジエチルエステル、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド等の4, 4'-ビフェニルジカルボン酸誘導体と、上記ジヒドロキシ化合物(D)とを、公知の方法により反応させることにより得ることができ、ジヒドロキシ化合物(D)の分子量が増加すると得られるポリウレタンの耐熱性が低下するので、分子量500以下に限定される。

【0014】上記ジヒドロキシ化合物(A)を得るには、例えば、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルエステルに対して、2モル当量以上、好ましくは5～40モル当量のジヒドロキシ化合物(A)を、不活性気体雰囲気下で攪拌しながら還流温度又は100～300℃40反応させるのが好ましく、より好ましくは常圧下、120～250℃で反応させることにより得られる。

【0015】上記反応は無触媒下でも進行するが、公知のエステル交換触媒を使用するのが好ましく、このようなエステル交換触媒としては、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が挙げられ、

これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0016】上記反応は、無溶剤でも進行するが、反応が進行したときの粘度低減のため、もしくは反応系の均一化のために、溶剤を使用することも可能である。溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジフェニルスルホン、N,N'-ジメチルイミダゾリン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0017】上記反応において、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸誘導体を必ずしも溶解する必要はなく、反応は懸濁状態で行われてもよい。反応時間は、上記温度で1~24時間、好ましくは2~18時間である。上記反応終了後、反応混合物を冷却、漉過、洗浄して目的物を得る。洗浄液の操作は、使用したジヒドロキシ化合物(D)や溶剤に応じて適宜選択される。

【0018】上記ジイソシアネート(C)としては、芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートのいずれもが使用可能である。

【0019】上記芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0020】上記脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 3-ブロビレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリソシアネート)、リジンジイソシアネート、1, 3-ジ(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ジ(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0021】また、上記ジイソシアネート(C)としては、イソシアネート基を活性水素化合物と反応させて保護したものも使用可能である。この活性水素化合物としては、炭素数10以下の、アルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール類；ε-カブロラクタム等のラクタム類；オキシム類；マロン酸ジアルキルエステル、アセチル酢酸アルキルエステル、アセチルアセトン等の活性メチレン化合物などが挙げられる。

【0022】本発明の熱可塑性ポリウレタンには鎖延長剤として、化合物(A)以外の芳香族ジオール、脂肪族グリコール、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンが構成成分として含有されてもよい。

【0023】上記芳香族ジオールとしては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、クロロヒドロキノン、プロモ

ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、1, 1'-ジ(ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 4-ジヒドロキシナフタリン、2, 6-ジヒドロキシナフタリンなどが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

【0024】上記脂肪族グリコールとしては、前述のジヒドロキシ化合物(D)と同様の成分が挙げられる。

【0025】上記芳香族ジアミンとしては、例えば、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ビスアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

【0026】上記脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-ブロビレンジアミン、1, 3-ブロビレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-ベンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 6-ヘプタメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 9-ノナメチレンジアミン、1, 10-デカメチレンジアミンなどが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

【0027】上記芳香族ジオール、脂肪族グリコール、芳香族ジアミン及び脂肪族ジアミンは、単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

【0028】鎖延長剤として、上記芳香族ジオール、脂肪族グリコール、芳香族ジアミン及び脂肪族ジアミンを用いるとき、これらの化合物と化合物(A)とを合わせたモル数に対し、化合物(A)を5モル%以上使用するのが好ましく、より好ましくは10モル%以上である。化合物(A)が5モル%を下回ると得られる熱可塑性ポリウレタンの耐熱性が低下する。

【0029】本発明の熱可塑性ポリウレタンには、3官能以上のイソシアネート化合物や3官能以上の鎖延長剤を少量使用してもよい。3官能以上のイソシアネート化合物の使用量は、使用されるジイソシアネート(C)に対して3モル%以下が好ましく、3官能以上の鎖延長剤は、ジイソシアネート(C)に対して5モル%以下が好ましい。3官能以上のイソシアネート化合物又は3官能以上の鎖延長剤のいずれかが、上記使用量を上回るとポリウレタンが架橋して熱可塑性が損なわれる。

【0030】上記3官能以上のイソシアネート化合物としては、上記ジイソシアネート化合物の環状3量体が好

ましく、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4'''-トリイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0031】上記3官能以上の鎖延長剤としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヒドロキシヒドロキノン、ベンタエリスリトール等が挙げられる。

【0032】本発明において、高分子量の熱可塑性ポリウレタンを得るために、ジイソシアネート(C)のイソシアネート基のモル数は、上記ジヒドロキシ化合物(A)及びジヒドロキシ化合物(A)以外の鎖延長剤に含まれる水酸基ならびにアミノ基の合計モル数に対して、0.9~1.1当量が好ましい。尚、いずれかの成分を過剰に加えることによって、ポリマー鎖の末端に対応する成分で封止することが可能となり、上記ジヒドロキシ化合物(A)を若干過剰に加えることによって得られる、両末端がジヒドロキシ化合物で封止された熱可塑性ポリウレタンは良好なゴム弾性を示す。

【0033】本発明の熱可塑性ポリウレタンは、直径1mm、長さ10mmのダイを用い、ピストン荷重100kgf/cm<sup>2</sup>でJIS K7210に準拠して測定した溶融粘度が185°Cで5×10<sup>3</sup> poise以上であり、かつ225°Cで1×10<sup>6</sup> poise以下である。溶融粘度が、185°Cで5×10<sup>3</sup> poise未満であると機械的物性が低下し、225°Cで1×10<sup>6</sup> poiseを超えると成形が困難となる。

【0034】以下、本発明の熱可塑性ポリウレタンを製造する方法について説明する。本発明の熱可塑性ポリウレタンの製造には、攪拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び減圧口を備えた、内壁がガラス又はステンレスなどの金属からなり、室温~300°Cの範囲で温度制御可能な反応釜、押出機、ニーダーなどが用いられる。

【0035】上記化合物(A)、化合物(A)以外の鎖延長剤、ジイソシアネート(C)及び3官能以上のイソシアネート化合物を混合し反応を行う。反応温度は、低くなると反応が進み難く、高くなるとイソシアネート化合物が分解を起こすので、50~280°Cが好ましく、より好ましくは70~230°Cである。

【0036】上記反応時間は、短くなると反応が十分に進行せず、長くなると生成物が分解するので、2分~12時間が好ましい。

【0037】上記反応は無触媒下でも進行するが、公知の触媒を使用するのが好ましい。触媒としては、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、及び三酸化アンチモンで

ある。これらの触媒は二種類以上併用してもよい。

【0038】上記反応は、無溶剤でも進行するが、反応が進行したときの粘度低減のため、もしくは反応系の均一化のために、溶剤を使用することも可能である。溶剤としては、ジヒドロキシ化合物(A)の合成に使用される不活性溶媒が好適に使用される。

【0039】また、鎖延長剤の添加は、反応前、反応中又は反応終了後のいずれの段階で行われてもよい。

【0040】上記反応は、N<sub>2</sub>、アルゴン、キセノン等の不活性気体中で行うのが好ましい。これらは得られる熱可塑性ポリウレタンの分解やイソシアネート基の失活を抑制するのに有効である。

【0041】次に、本発明2について説明する。本発明2の熱可塑性ポリウレタンは、前述の一般式(I)で表されるジヒドロキシ化合物(A)と両末端にヒドロキシ基を有し、数平均分子量が300~10,000、ガラス転移温度が20°C以下のポリマー(B)とジイソシアネート(C)とを主な構成成分とし、特定の溶融粘度を有する。

【0042】上記ジヒドロキシ化合物(A)としては、本発明のジヒドロキシ化合物(A)と同一の成分が挙げられる。

【0043】上記ポリマー(B)としては、両末端にヒドロキシ基を有する、ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリエーテル、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンなどが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0044】上記ポリマー(B)の分子量は、小さくなると生成するポリウレタンに柔軟性を付与する能力が低下し、大きくなると反応性が低下し得られるポリウレタンの機械的強度等の物性が低下するので、数平均分子量300~10,000に限定され、好ましくは500~5,000であり、より好ましくは700~2,500である。

【0045】上記ポリマー(B)のガラス転移温度(以下Tgという)は、高くなると生成したポリウレタンの室温での硬度が高くなりゴム弾性が失われるので、20°C以下に限定され、好ましくは-170~0°Cである。

【0046】上記ポリマー(B)として用いられるポリエステルは、ジカルボン酸及びジオールを主な構成成分とする。上記ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸が好適に使用され、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバチン酸等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。また、上記ジオールとしては、前述のジヒドロキシ化合物(D)と同一の成分が挙げられる。

【0047】上記ポリマー(B)として用いられるラクトンとしては、ラクトンが開環重合し脂肪族鎖を形成し

たものが好適に使用され、環の中に4以上の炭素原子を有するものが好ましく、より好ましくは5～8員環である。このようなラクトンとしては、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -バレロラクトン、アーブチロラクトン等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0048】上記ポリマー（B）として用いられるポリカーボネートとしては、ポリアルキレンカーボネートが好適に使用され、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等、又はこれらの共重合体が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

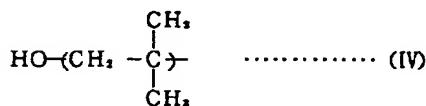
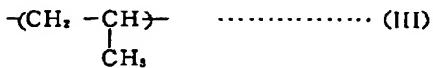
【0049】上記ポリマー（B）として用いられるポリシロキサンとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等、又はこれらの共重合体が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

〔0050〕上記ポリマー（B）として用いられるポリエーテルとしては、ポリアルキレンオキシドが好ましく、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリブロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のホモポリマーやコポリマー及びこれらのポリエーテルをカーボネート結合により鎖延長したもののなどが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてよい。

〔0-051〕上記ポリマー（B）として用いられるポリオレフィンとしては、両末端にヒドロキシ基を有し、下記（II）、（III）及び（IV）式で表される成分のうち、少なくとも一種を構成成分とするものが好ましい。

[0052]

【化4】



【0053】上記ジイソシアネット(C)としては、本発明で用いられる芳香族ジイソシアネット及び脂肪族ジイソシアネットのいずれもが好適に使用される。

【0054】本発明2の熱可塑性ポリウレタンを構成する全モノマーのうち、ジヒドロキシ化合物(A)とジイソシアネート(C)を合わせた量は、少なくなるとポリ

ウレタンの耐熱性が低下し、多くなるとポリウレタンの弾性率が高くなり柔軟性が低下し、熱可塑性エラストマーとして不適当になるので、5～80重量%が好ましい。

【0055】また、ジヒドロキシ化合物（A）とジイソシアネート（C）を合わせた量のうち、ジヒドロキシ化合物（A）の含有量が少なくなると得られるポリウレタンの耐熱性が低下し、多くなると弾性率が高くなり柔軟性が低下し、熱可塑性エラストマーとして不適当になる  
10 ので、上記ジヒドロキシ化合物（A）の含有量は全モノマー中の1～50重量%が好ましく、より好ましくは3～30重量%である。

【0056】本発明2の熱可塑性ポリウレタンには、鎖延長剤として、本発明で用いられるものと同様な芳香族ジオール、脂肪族グリコール、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンが構成成分として含有されてもよい。

【0057】本発明2の熱可塑性ポリウレタンには、本発明で用いられる3官能以上のイソシアネート化合物や3官能以上の鎖延長剤を少量使用してもよい。その使用量は、本発明と同様な理由により、3官能以上のイソシアネート化合物は、使用されるジイソシアネート(C)に対して3モル%以下が好ましく、3官能以上の鎖延長剤は、ジイソシアネート(C)に対して5モル%以下が好ましい。

【0058】本発明2において、高分子量の熱可塑性ポリウレタンを得るためには、上記ジヒドロキシ化合物(A)、ポリマー(B)及びジヒドロキシ化合物(A)以外の鎖延長剤を合わせた水酸基ならびにアミノ基の合計モル数に対して、ジイソシアネート(C)及び3官能以上30のイソシアネートのイソシアネート基のモル数は、0.9~1.1当量が好ましい。尚、いずれかの成分を過剰に加えることによって、ポリマー鎖の末端を対応する成分で封止することが可能となり、上記ジヒドロキシ化合物(A)を若干過剰に加えることによって得られる、両末端がジヒドロキシ化合物(A)で封止されたポリマーは良好なゴム弾性を示す。

【0059】本発明2の熱可塑性ポリウレタンは、直径1mm、長さ10mmのダイを用い、ピストン荷重10kgf/cm<sup>2</sup>でJIS K7210に準拠して測定した溶融粘度が185°Cで $5 \times 10^3$  poise以上であり、かつ225°Cで $1 \times 10^6$  poise以下である。溶融粘度が、185°Cで $5 \times 10^3$  poise未満であると機械的物性が低下し、225°Cで $1 \times 10^6$  poiseを超えると成形が困難となる。

【0060】以下、本発明2の熱可塑性ポリウレタンを製造する方法について説明する。本発明2の熱可塑性ポリウレタンの製造には、本発明と同様な反応釜、押出機、ニーダーなどが用いられる。

【0061】上記ジビドロキシ化合物(A)、ポリマー(B)及びジイソシアネート(C)を反応させる方法と

しては、次の1)～3)の方法が挙げられる。

1) 第一段階として(B)成分と(C)成分とを先に反応させて両末端イソシアネートのプレポリマーを合成した後、第二段階として(A)成分を加え、このプレポリマーと(A)成分とを反応させる。

2) 第一段階として(A)成分と(C)成分とを先に反応させて(A)成分のイソシアネート付加物を合成した後、第二段階として(B)成分を加え、このプレポリマーと(B)成分とを反応させる。

3) (A)、(B)及び(C)成分を一括して反応させ  
る。

上記三つの反応方法のうち、(A)成分の反応性の高い1)の方法がより好ましい。

【0062】上記1)の反応方法について以下に説明する。第一段階の反応は、まず(B)成分と(C)成分とを反応させる。この反応は溶剤があってもなくても進行するが、溶剤を使用する場合は、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジフェニルスルホン、N,N'-ジメチルイミダゾリン、テトラヒドロフランが用いられる。

【0063】上記第一段階の反応温度は、低くなると反応が進み難く、高くなるとイソシアネートが一部蒸散又は分解し十分な強度のプレポリマーを得ることができなくなるので、50～100°Cが好ましく、より好ましくは70～80°Cである。上記第一段階の反応時間は、短くなると反応が十分に進行せず、長くなるとプレポリマーが副反応を起こすので、2分～2時間が好ましい。

【0064】上記第二段階ではさらに(A)成分を添加するが、(A)成分はあらかじめ極性溶媒に溶解させて添加するのが好ましい。極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセチアミド、N-メチルピロリドン、ジフェニルスルホン、N,N'-ジメチルイミダゾリン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0065】第二段階の反応温度は、低くなると(A)成分の溶解性が低くなつて反応が進み難くなり、高くなると得られる熱可塑性ポリウレタンが一部分解し強度が低下するので、100～280°Cが好ましく、より好ましくは100～230°Cである。

【0066】第二段階の反応において、(A)成分を極性溶媒に溶解させて添加する場合は、反応温度は100～150°Cが好ましい。また、反応時間は短くなると反応が十分に進行せず、長くなると得られる熱可塑性ポリウレタンが分解するので、10分～6時間が好ましく、より好ましくは20分～4.5時間である。

【0067】上記鎖延長剤の添加は、上記第一段階又は、第二段階で(A)成分の添加時又は最終段階のいずれの段階で加えてよいが、鎖延長剤の添加により反応系の温度が上昇するため、(A)成分を均一に効率よく

反応させるには最終段階での添加が好ましい。

【0068】次に上記2)の反応方法について以下に説明する。第一段階の反応では、まず(A)成分と(C)成分とを溶媒中で反応させる。溶媒としては、上記1)の反応で使用される溶剤と同一のものが用いられる。反応温度は、低くなると十分に反応が進行せず、高くなるとイソシアネート(C)が分解するので、50～250°Cが好ましい。第一段階の反応時間は、短くなると反応が十分に進行せず、長くなると得られるプレポリマーが分解を起こすので、2分～6時間が好ましい。

【0069】第二段階では、さらに(B)成分が添加されるが、反応温度は、低くなると反応が進み難くなり、高くなると生成ポリマーが一部分解し強度が十分なポリマーを得ることができなくなるので、70～230°Cが好ましく、反応時間は、短くなると反応が十分に進行せず、長くなると得られる熱可塑性ポリウレタンが分解を起こすので、2分～6時間が好ましい。

【0070】また、鎖延長剤は上記第一段階又は、第二段階で(A)成分の添加時又は最終段階のいずれの段階で加えてよい。

【0071】次に上記3)の反応方法について以下に説明する。(A)、(B)及び(C)成分を溶剤中で反応させる。溶剤としては、上記1)の反応で使用される溶剤と同一のものが用いられる。3)の反応方法における反応温度は、低くなると反応が進み難くなり、高くなるとイソシアネートが分解し易くなるので、50～280°Cが好ましく、より好ましくは70～230°Cである。3)の反応方法における反応時間は、短くなると反応が十分に進行せず、長くなると得られる熱可塑性ポリウレタンが分解を起こすので、2分～12時間が好ましい。尚、鎖延長剤は、反応前、反応中又は反応終了後のいずれの段階で加えてよい。

【0072】上記1)～3)の反応は乾燥した窒素ガス中又はアルゴン、キセノン等の不活性ガス中で行うのが好ましい。このようなガス中では得られる熱可塑性ポリウレタンの分解やイソシアネート基の失活を抑制するのに有効である。

【0073】上記1)～3)の反応には、必要に応じて触媒が用いられてもよい。上記触媒としては、本発明の熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられるものと同一の成分が挙げられる。

【0074】上記熱可塑性ポリウレタンには、その製造時又は製造後に、ポリウレタンの実用性を損なわない範囲で、以下の添加剤が添加されてもよい。上記添加剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維；炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等の無機充填剤；トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-tert-ブチル

$\alpha$ - (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) - p-クメニルビス (p-ノニルフェニル) ホスファイト等の熱安定剤；ヘキサプロモシクロドデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル) ホスフェート、ベニタプロモフェニルアリルエーテル等の難燃剤；p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等の紫外線吸収剤；ブチルヒドロキシアニソール、ブチルヒドロキシトルエン、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等の酸化防止剤；N,N-ビス(ヒドロキシエチル) アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルスルファネート等の帶電防止剤；硫酸バリウム、アルミナ、酸化ケイ素等の無機物；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等の高級脂肪酸；ベンジルアルコール、ベンゾフェノン等の有機化合物などが挙げられる。

【0075】本発明2の熱可塑性ポリウレタンにつき、本発明と同様な方法で測定した溶融粘度は、本発明と同様な理由により、185°Cで $5 \times 10^6$  poise以上であり、かつ225°Cで $1 \times 10^6$  poise以下である。

【0076】本発明2の熱可塑性ポリウレタンには、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂やゴム成分をブレンドして、その性質を改質してもよい。

【0077】本発明及び本発明2の熱可塑性ポリウレタンは、プレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等によって成形体となれる。成形体の物性は、ポリウレタンの構成成分及び配合割合等によって変化させることができる。ポリウレタンを、熱可塑性エラストマーとして調製した場合は、成形体はブーツ類；キャニスター、サイドモール、エアダクトホース、クーラントホース、タイヤ等の自動車部品；油圧ホース、シンナーチューブ、印刷用ロール、防震ゴム等の機械・工業部品；ラバースイッチ、伝染被覆材料、変圧器絶縁材料、スピーカーエッジ等の電気・電子部品材料；ガスバリヤーフィルム、IC保護フィルム等のシート・フィルム類；塗料・接着剤；胃カメラの被覆材料等の医療材料；スポーツ用品等に用いられる。

#### 【0078】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 搅拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び蒸留口を備えた反応器に、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルエステル27g(0.10モル)、エチレングリコール124g(2モル)及び触媒として酢酸カルシウム80mgを仕込み、窒素雰囲気下で200°Cで12時間搅拌しながら反応させた。反応と共にメタノ

ールの留出がみられた。反応混合物を室温に冷却すると白色の結晶が析出した。この結晶を水洗した後、90°Cで20時間減圧乾燥を行った。

【0079】この結晶のプロトン核磁気共鳴スペクトルの測定結果では、3.7~3.8ppm及び4.3~4.4ppmにメチレン基に由来するピークが、4.9~5.1ppmにヒドロキシ基に由来するピークが、7.9~8.2ppmにフェニレン基に由来するピークが、それそれ認められた。以上の結果より、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルエステルのメチル基が2-ヒドロキシエチル基に置換されたことが確認され、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステルと特定した。

【0080】上記4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル12.0g(0.036モル)、4,4'-(ジフェニルメタン)ジイソシアネート(以下、MDIという)9.0g(0.036モル)、ジメチルスルホキシド60mlを、搅拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び減圧口を備えたガラス製反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間、120°Cで6時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を1リットルのメタノールに投入して白色の析出物を得た。この析出物を濾過により回収した後、100°Cの減圧下で乾燥させて乾燥させ熱可塑性ポリウレタンを得た。この熱可塑性ポリウレタンの1.0重量%ジメチルスルホキシド溶液を調製し、100°Cのガラス板上にキャスティングして溶剤を蒸発させ、厚さ1mmのシートを作成した。

【0081】(実施例2)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量1250のポリラクトン(ユニオンカーバイド社製「TONE0230」、Tg:-51°C)15g(0.012モル)及びMDI6.3g(0.025モル)を、搅拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び減圧口を備えたガラス製反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、実施例1と同様にして得られた4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル4.0g(0.012モル)を150mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え120°Cで4時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0082】(比較例1)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量1250のポリラクトン(ユニオンカーバイド社製「TONE0230」、Tg:-51°C)15g(0.012モル)及びMDI6.3g(0.025モル)を、搅拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び減圧口を備えたガラス製反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、文献〔高分子論文

集、43巻、p 311~314(1986)】記載の方法により合成した4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル3. 3g(0. 12モル)を200mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え120°Cで4時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0083】(比較例2)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量830のポリラクトン(ユニオンカーバイド社製「TONE0210」、T<sub>g</sub>:-51°C)15g(0. 018モル)及びMDI 9. 9g(0. 040モル)を、攪拌羽根、原料投入口、ガス吹き込み口及び減圧口を備えたガラス製反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、1, 4-ブチレングリコール1. 62g(0. 12モル)を200mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え120°Cで3時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0084】(実施例3)4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシエチル)エステルの合成において、エチレングリコールの代わりに1, 4-ブタンジオール180g(2. 0モル)を用い、反応時間を17時間としたこと以外は、実施例1と同様にして結晶を得た。この結晶のプロトン核磁気共鳴スペクトルの測定結果では、1. 5~1. 9ppm、3. 4~3. 6ppm及び4. 3~4. 4ppmにメチレン基に由来するピークが、4. 4~4. 5ppmにヒドロキシ基に由来するピークが、7. 9~8. 2ppmにフェニレン基に由来するピークが、それぞれ認められた。以上の結果より、得られた結晶を、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシブチル)エステルと特定した。

【0085】両末端がヒドロキシ基である数平均分子量830のポリラクトン(ユニオンカーバイド社製「TONE0210」、T<sub>g</sub>:-51°C)20. 0g(0. 024モル)及びMDI 12. 6g(0. 050モル)を、実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシブチル)エステル9. 3g(0. 024モル)を200mlのN, N-ジメチルホルムアミドに溶解した溶液を反応系に加え110°Cで4. 5時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0086】(実施例4)4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステルの合成において、エチレングリコールの代わりにシクロヘキサン-1, 4-ジオール350g(3. 0モル)を用い、反応時間を17時間としたこと以外は、実施例1と同様にして結晶を得た。この結晶のプロトン核磁気共鳴スペクトルの測定結果では、1. 0~1. 8ppmにメチレン基に由来するピークが、3. 3~3. 6ppm及び4. 7~5. 0ppmにメレン基に由来するピークが、4. 0~4. 2ppmにヒドロキシ基に由来するピークが、7. 9~8. 2ppmにフェニレン基に由来するピークが、それぞれ認められた。以上の結果より、得られた結晶を4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エステルと特定した。

【0087】両末端がヒドロキシ基である数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール(BASF社製「PolyTHF1000」、T<sub>g</sub>:-82°C)15. 0g(0. 015モル)及びMDI 18. 3g(0. 033モル)を実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで5時間反応させた。次いで、上記4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エステル6. 6g(0. 015モル)を100mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え130°Cで4時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0088】(実施例5)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量980のポリカーボネート(日本ポリウレタン社製「ニッポラン981」、T<sub>g</sub>:-43°C)19. 6g(0. 020モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート6. 5g(0. 038モル)及び触媒としてジブチル錫ジラウレート100mgを実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、実施例2と同様にして合成した4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル6. 6g(0. 020モル)を溶解した200mlのジメチルスルホキシド溶液を反応系に加え130°Cで1時間反応させた。上記反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を2リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0089】(実施例6)ジメチルアジベート(和光純薬社製)34. 8g(0. 2モル)、1, 4-ブタンジオール(和光純薬社製)43. 2g(0. 48モル)、触媒として酢酸カルシウム0. 04g及びテトラブチルチタネート0. 02gを実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、200°Cで2時間反応させた。反応が進行するにつれてメタノールの流出がみられた。さら

に240°C、1mmHgで1時間反応させた。次いで、生成ポリマーを水中に投入して回収し、回収物を乾燥させポリエチレンアジペートを得た。このポリブチレンアジペートの両末端はヒドロキシ基であり、数平均分子量は1500、Tgは-53°Cであった。

【0090】上記ポリブチレンアジペート20g(0.013モル)、イソホロンジソシアネット6.1g(0.027モル)及び触媒としてジブチル錫ジラウレート100mgを実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、実施例1と同様にして得られた4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル4.3g(0.013モル)を200mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え140°Cで4時間反応させた。

反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を3リットルのメタノールに投入して白色の析出物を得た。この析出物を100°Cの減圧下で乾燥させゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0091】(実施例7)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量2000のポリオレフィン(三菱化成社製「ポリエーテルHA」、Tg:-126°C)20g(0.010モル)及びトリレン-2,4-ジイソシアネット3.8g(0.022モル)を実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、実施例1と同様にして合成した4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル3.3g(0.010モル)及び触媒としてジブチル錫ジラウレート10mgを200mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え120°Cで4時間反応させた。反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を3リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0092】(実施例8)両末端がヒドロキシ基である数平均分子量1840のポリジメチルシロキサン(信越シリコーン社製「KF6001」、Tg:-130°C)20.2g(0.011モル)、MDI5.8g(0.023モル)及び5mgのジブチル錫ジラウレートを10mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、80°Cで1時間反応させた。次いで、実施例1と同様にして得られた4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル3.6g(0.011モル)を200mlのジメチルスルホキシドに溶解した溶液を反応系に加え130°Cで3時間反応させた。この反応の進行と共に得られた粘稠な流動体を3リットルのメタノールに投入して白色の固体を得た。この固体を濾過、回収して、100°Cの減圧下で乾燥させ、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0093】(実施例9)ジメチルアジペート(和光純

薬社製)348g(2モル)、1,4-ブタンジオール(和光純薬社製)396g(4.4モル)、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオーターフェニル17g(0.05モル)及び触媒として酢酸カルシウム0.4gと二酸化ゲルマニウム(和光純薬社製)0.2gを、実施例1と同様な反応器に加え、窒素雰囲気下、200°Cで2時間反応させた。反応の進行と共にメタノールの流出がみられた。次いで、320°Cに昇温し5分間反応を続けた後、290°Cに降温し1mmHgで1時間反応させた。反応器を冷却し粉碎して生成ポリマーを回収し、ポリ(エチレンアジペート-p-クオーターフェニルアジペート)共重合体を得た。この共重合体は両末端にヒドロキシ基であり、数平均分子量は8000、Tgは-40°Cであった。

【0094】上記ポリ(エチレンアジペート-p-クオーターフェニルアジペート)共重合体60g(0.075モル)、MDI4.1g(0.017モル)及び実施例1と同様にして得られた4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル2.5g(0.0075モル)を、ラボプラスミル(東洋精機社製「R-60ミキサー」)に投入し、窒素雰囲気下、140°Cで10分間、160°Cで5分間、180°Cで5分間、200°Cで10分間、220°Cで10分間混練して後冷却し、ゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0095】(比較例3)ポリラクトンを11.6g(0.014モル)、1,4-ブチレングリコールを2.0g(0.022モル)に変えたこと以外は、比較例2と同じにしてゴム状の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0096】尚、上記実施例及び比較例で得られた熱可塑性ポリウレタンのTgは、示差走査熱量計(セイコー電子社製「DSC-220C」)を使用して、昇温速度20°C/分で測定した。また、数平均分子量は、ゲル通過クロマトグラフィー法により測定し、ポリスチレン換算分子量を求めた。

#### 【0097】ポリウレタンの物性評価

上記実施例及び比較例で得られた熱可塑性ポリウレタンにつき下記の物性評価を行い、その結果を表1及び表2に示した。尚、実施例1については、キャスティング成形したシートを使用して、下記Vicat軟化温度、破断強度及び伸びを測定した。

##### (1) 表面硬度

ポリマーを100°Cで4時間乾燥した後、表1及び2に示した所定の温度、100kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成形により6mm厚×10mm×10mmの成形体を作製し、JIS K7311に準拠して表面硬度を測定した。

##### 【0098】(2) Vicat軟化温度

(1) 得られた成形体を積み重ねてJIS K7206に準拠して1kg荷重でVicat軟化温度を測定した。

## 【0099】(3) 破断強度及び伸び

ポリマーを100°Cで4時間乾燥した後、表1及び2に示した所定の温度、100kgf/cm<sup>2</sup>で3mm厚のシートにプレス成形した後、JIS3号ダンベルを打ち抜き、島津製作所製「オートグラフAG-5000B」を用いて、JIS K7311に準拠して引張試験を行い、破断強度及び伸びを測定した。

## 【0100】(4) 耐熱劣化性試験

上記JIS3号ダンベルを空気中、150°Cのギヤオーブンに7日間放置した後、ダンベルの両端を持ち両端の\*10

\* 板部が平行になるまで曲げひび割れ発生の有無を肉眼で確認した。

## 【0101】(5) 溶融粘度

ポリマーを100°Cで4時間乾燥した後、高化式フローテスターを用いて、ピストン荷重100kgf/cm<sup>2</sup>でJIS K7210に準拠して、所定の温度で直径1mm、長さ10mmのダイを通過させた時の溶融粘度を測定した。

## 【0102】

【表1】

	プレス 温度 (°C)	表面 硬度 (A)	vicat 軟化温 度 (°C)	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	耐熱劣化 性試験	溶融粘度 (poise)	
							185°C	225°C
実施例1	-	-	192	750	3	—	溶融せず	2.8×10 <sup>6</sup>
実施例2	200	82	175	540	580	ひび割れなし	≥10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>4</sup>
比較例1	190	82	127	500	570	破断	—	—
比較例2	170	80	101	480	510	ひび割れなし	—	—

## 【0103】

※※【表2】

	プレス 温度 (°C)	表面 硬度 (A)	vicat 軟化温 度 (°C)	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	溶融粘度 (poise)		
						185°C	225°C	
実 施 例	3	220	85	174	540	570	≥10 <sup>6</sup>	1.2×10 <sup>4</sup>
	4	220	85	155	560	660	≥3.2×10 <sup>5</sup>	8.7×10 <sup>3</sup>
	5	210	82	148	550	530	≥1.1×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>
	6	220	80	144	490	710	≥2.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>3</sup>
	7	220	79	148	500	680	≥2.1×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>
	8	210	80	142	500	660	≥2.6×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>
	9	230	79	140	480	740	≥7.9×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>4</sup>
比較例 3	170	88	120	500	480	—	—	—

## 【0104】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリウレタンの構成は、上述の通りであり、耐熱性、耐久性に優れている上に機械的物性が良好である。本発明2の熱可塑性ポリウ

レタンの構成は、上述の通りであり、柔軟性を有すると共に、耐熱性、耐久性に優れ、機械的物性が良好である。